1902

Aus dem Laboratorium der med. Klinik zu Bonn.

Lane Medical Library

Zur Methodik der quantitativen Stärkeanalyse in menschlichen Fäces.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen medizinischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Bonn

vorgelegt

am 17. Mai 1902

von

Heinrich August Reinermann

aus Obercassel (Siegkreis).

BONN,

Druck der P. Hauptmann'schen Buchdruckerei.

1902.

Gedruckt mit Genehmigung
der medicinischen Fakultät der Universität Bonn.
Referent: Professor Dr. Schultze.

Seiner lieben Mutter

in dankbarer Verehrung gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40152003_0080

Bei den Untersuchungen der menschlichen Fäces standen bisher die Bestimmungen des Stickstoffes und der Fette im Vordergrunde des Interesses. Mit dem quantitativen Nachweis der Kohlehydrate beschäftigte man sich weniger, oder man bediente sich bei demselben solcher Methoden, die oberflächlich und inkorrekt waren. Dies findet wohl darin seine Erklärung, dass der quantitative Nachweis der Kohlehydrate mit vielen Schwierigkeiten verknüpft ist.

Um Stärke im Kot zu bestimmen, ist es erforderlich, dieselbe zunächst in Zucker zu invertieren und dann den gebildeten Zucker quantitativ zu bestimmen. Was den zweiten Punkt betrifft, so fehlte es vor allem bis jetzt an einer genauen Methode der Zuckerbestimmung, soweit es sich um kleine Mengen handelte. Nun hat neuerdings Pflüger verschiedene Methoden ausgearbeitet resp. verbessert. Es sind dies die folgenden:

Die Kupferoxydmethode,
die Kupferrhodanürmethode,
die Kupferoxydulmethode und
die Kupfermethode.

Es lag also nahe, eine der Pflüger'schen Methoden beim Nachweis der Kohlehydrate in den Fäces in Anwendung zu bringen. Es fragt sich nun, welche von ihnen für Fäces anwendbar sind. Wenn man berücksichtigt, was Pflüger selbst über die Anwendbarkeit resp. die Fehlerquellen seiner Methoden sagt so war es das nächstliegende, die Kupferrhodanürmethode anzuwenden. Von ihr sagt nämlich Pflüger,

dass sie dann zu wählen sei, wenn neben dem Zucker noch Substanzen in Lösung sind, welche sich entweder mit dem ausgeschiedenen Kupferoxydul chemisch verbinden, oder von ihm mit niedergerissen werden. Dass solche Substanzen in einem Fäcesextrakt sich befinden können, liegt sehr nahe. Zahlreiche Bestimmungen, die Dr. Strasburger nach dieser Methode ausführte, bewiesen, dass die Kupferrhodanürmethode sich zum quantitativen Nachweis der Kohlehydrate in den menschlichen Fäces gut eignet. Da aber bisher nach dieser Methode von anderer Seite noch nicht gearbeitet worden ist, so war es von Interesse, nachzuprüfen und festzustellen, ob sich dieselbe in vollem Umfange erhalten lässt.

Was das Inversionsverfahren anbetrifft, so sind über diesen Punkt von Dr. Strasburger auch verschiedene Angaben gemacht worden, welche auf mögliche Fehler hinweisen, die sie zu vermeiden suchen. Also auch nach dieser Hinsicht schien eine Nachprüfung wünschenswert. Diese Aufgabe der Nachprüfung bildet den ersten Teil meiner Arbeit.

Das Verfahren der Zuckerbestimmung ist nun einigermassen umständlich. Ich unternahm deshalb auch Versuche mit andern Methoden der Zuckerbestimmung, um zu sehen, ob sich das gleiche oder ein ähnliches Resultat nicht auf leichtere Weise erzielen liesse.

Erster Teil.

Wir beschäftigen uns zunächst mit den Versuchen, welche nach dem von Dr. Strasburger ausgearbeiteten Verfahren ausgeführt werden. Eine zusammenfassende Beschreibung der Methode, nach der sich unmittelbar arbeiten lässt, existiert noch nicht. Die Angaben sind zerstreut in den verschiedenen Arbeiten von Pflüger, Bickel und Strasburger. Ich gebe deshalb eine genaue, zusammenfassende Uebersicht über die Methode, welche genau den Gang der Methode veranschaulicht.

Die Bestimmung der Stärke in den menschlichen Fäces mit Hülfe der Volhard-Pflüger'schen Kupferrhodanürmethode.

a) Herstellung des Fäcesextraktes und Inversionsverfahren:

Der frische Kot wird zunächst auf dem Wasserbade eingedampft und lufttrocken gemacht. Von den getrockneten Fäces nimmt man ein der Zahl der zu machenden Analysen entprechendes Quantum und pulverisiert möglichst fein, damit die Cellulosehüllen eröffnet werden. Die pulverisierte Menge wird weiter getrocknet bei einer Temperatur, die 105° C. nicht überschreiten darf.

Hat man nun nach wiederholtem Wiegen der trocknen Fäces festgestellt, dass die Fäces wirklich trocken sind, d. h. Gewichtsconstanz vorhanden ist, so wiegt man sich etwa 2 gr. dieser Fäces genau ab, versetzt dieselben in einem 300 ccm. fassenden Kölbchen nach Liebermann mit 100 ccm. 2%iger Salzsäure und kocht auf dem Sandbade am Rückflusskühler $1^1/_2$ Stunde. Nach dem Kochen neutralisiert man die Lösung mit Natronlauge soweit, dass das Gemisch noch schwach sauer reagiert.

Zweckmässig ist, sich schon vorher zu orientieren, wie viel von der gerade vorhandenen Natronlauge er-

forderlich ist, um dieses zu erreichen, damit man nicht für jeden Fall zu probieren braucht.

Jetzt wird mit Hülfe einer starken Saugpumpe durch ein Asbestfilter filtriert. Dabei wird man finden, dass manche Stühle das Filter leicht verstopfen und mehrere Stunden gebrauchen, ehe sie filtriert sind. Man nehme deshalb einen ziemlich engen Filtertrichter und keinen zu grossen Asbestpfropfen. Nachdem man das Kölbchen mit Wasser ausgespült und das Filter gehörig nachgewaschen hat, bringt man das erhaltene Filtrat durch Zusatz von dest. Wasser auf genau 200 ccm. Ist das Filtrat noch nicht ganz klar, so filtriert man nochmals durch ein trockenes Filter. Von dieser braunen Flüssigkeit werden genau 50 ccm. abgemessen, um mit dieser Menge die Zuckerbestimmung nach Volhard-Pflüger vorzunehmen.

b) Ausführung der Zuckerbestimmung:

Das Prinzip der Methode besteht darin, dass das in Lösung befindliche Kupfer bei Gegenwart von schwefeliger Säure durch eine im Ueberschuss angewandte $^1/_{10}$ Normallösung von Rhodanammonium als Kupferrhodanür gefüllt und im Filtrat hiervon der Ueberschuss des Rhodanammonium mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung bestimmt werden kann.

Der Verlauf der Zuckerbestimmung ist nun folgender: In ein etwa 300 ccm fassendes Becherglas lässt man aus der Bürette 30 ccm einer alkalischen Seignettesalzlösung (Fehling'sche Lösung II) und 30 ccm einer reinen Kupfersulfatlösung (Fehling'sche Lösung I) fliessen, mischt die beiden Lösungen durch Umschütteln, giesst die zur Untersuchung genau abgemessenen 50 ccm des zuckerhaltigen Fäcesextraktes hinzu und bringt die Mischung durch Hinzufügen von 35 ccm destillierten Wassers auf das Volumen von 145 ccm.

Nun bringt man das die Mischung enthaltende Becherglas, das mit Hülfe eines metallenen Ringes, in den das Becherglas gut passt, an einem Stativ horizontal fixiert ist, in das mittlerweile zum heftigen Sieden gebrachte Wasserbad, wo die Flüssigkeit genau 30 Minuten erhitzt wird, währenddessen das Wasserbad ununterbrochen sieden muss. Das Becherglas wird mit einem Uhrglas bedeckt, damit von der das Becherglas umschäumenden Flüssigkeit nichts hineinspritzt.

Nachdem man das Becherglas an dem Stativ aus dem Wasserbade herausgehoben hat, setzt man zu der noch heissen Flüssigkeit 130 ccm kalten destillierten Wassers und filtriert mit Hülfe einer Saugpumpe durch ein Asbestfilter in der von Pflüger angegebenen Weise. Beim Filtrieren darf das Filter nicht trocken werden. Ist die Flüssigkeit beinahe abfiltriert, so wird das Becherglas mit destilliertem Wasser reichlich nachgespült und letzteres durch das Asbestfilter nachfiltriert. Erst jetzt wird das rote Kupferoxydul, welches sich auf dem Boden des Becherglases angesammelt hat, mit Hülfe der Pflüger'schen Spritzflasche und die noch zurückbleibenden kleinern Reste von Kupferoxydul mit einem mit Gummischlauch überzogenen Glasstab auf das Filter gebracht und mit Wasser sorgfältig ausgewaschen.

Pflüger benutzte an Stelle des Glasstabes ein Haarpinselchen. Dieses geht bei reinen Lösungen, nicht aber bei Fäcesextrakten, wo das Kupferoxydul infolge von beigemengten Verunreinigungen fest an der Wand haftet.

Nunmehr stellt man das das Kupferoxydul enthaltende Filter auf eine saubere Saugflasche und löst das Kupferoxydul durch Hinzugiessen von Salpetersäure. Man bedecke das Filter mit einem Uhrglas, weil bei der Lösung unter Gasbildung ein feiner Sprüh-

regen auftritt und Verluste eintreten. Hat die Salpetersäure das Filter passiert, so wird dasselbe mit Hülfe der Saugpumpe nachgewaschen.

Die Lösung giesst man aus der Saugflasche in eine Porzellanschale, wobei man durch Auswaschen der Saugflasche dafür Sorge trägt, dass kein gelöstes Kupfer verloren geht. Die Kupferlösung versetzt man mit 0,5—1 ccm conc. Schwefelsäure, wodurch das gelöste Kupfer in schwefelsaures Kupfer verwandelt wird. Man hüte sich, die Schwefelsäure in zu grossem Ueberschuss zuzusetzen.

Durch Eindampfen auf dem Wasserbad wird sodann das Wasser und die freigewordene Salpetersäure unter dem Abzuge vertrieben. Dass sämtliche Salpetersäure verdampft ist, kann man daran erkennen, dass sich kein Rauch mehr entwickelt.

Es erfolgt nun die Aufnahme der in einer geringen Menge Wasser gelösten Kupfersulfatkriställchen in ein 300 ccm fassendes Kölbchen, in das man tropfenweise concentrierte Sodalösung einträufelt, bis eine bleibende Trübung eintritt. Die Trübung verschwindet wieder, wenn man die Flüssigkeit mit 50 ccm einer kalt gesättigten wässerigen Lösung von schwefeliger Säure versetzt.

Auf dem Drahtnetz erhitzt man sodann die Flüssigkeit zum Kochen und lässt aus der Bürette in die noch heisse Lösung so lange $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammoniumlösung fliessen, bis die grüne Farbe verschwunden ist und sich kein weiterer Niederschlag mehr bildet. Die Menge des gebrauchten Rhodanammonium merke man sich genau.

Nachdem die Flüssigkeit kalt geworden ist, füllt man das 300 ccm. Kölbchen bis zur Marke mit dest. Wasser, schüttelt es um, filtriert die Mischung durch ein trockenes Filter und nimmt von dem klaren Filtrat

100 ccm, also ein Drittel der Lösung, in ein geräumiges Becherglas. Ist das Filtrat nicht klar, so wird so lange filtriert, bis dies erreicht ist.

Dazu giesst man 50 ccm Salpetersäure und 10 ccm Eisenammoniakalaunlösung. Vorsichtig wird jetzt aus der Bürette so lange $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung hinzugeträufelt, bis die rote Farbe verschwunden ist.

Aus der Menge des gebrauchten Rhodanammonium wird auf die Menge des vorhandenen Kupfers geschlossen, da die Lösungen so eingestellt sind, dass 1 ccm Rhodanammonium 6,32 mg Kupfer entspricht. Den zum Kupfer gehörigen Wert des Zuckers ersehen wir aus der Pflüger'schen Tabelle. Um nun zu wissen, wie viel Rhodanammonium wir gebraucht haben, müssen wir von der gesamten Menge des angewandten Rhodanammonium noch das abziehen, was zurücktitriert worden ist. Da das zum Zurücktitrieren benutzte Silber ebenso wie die Rhodanammoniumlösung $^1/_{10}$ normal ist, so entspricht 1 ccm Silberlösung 1 ccm Rhodanlösung. Wir haben aber bei dieser letzten Titration blos mit einem Drittel der Gesamtlösung gearbeitet, müssen demnach, um auf den richtigen Wert zu kommen, den Wert für die Silberlösung mit 3 multiplizieren.

Habe ich, um ein Beispiel anzuführen, zur Fällung des Kupferrhodanür 12 ccm Rhodanammonium und 1,5 ccm Silbernitratlösung bis zur Entfärbung der Flüssigkeit gebraucht, wodurch ja angezeigt wird, dass sämtliches überschüssige Rhodanammonium an Silbernitrat gebunden ist, so sind in Wirklichkeit zur Fällung des Kupferrhodanür $12 - 4{,}5 = 7{,}5$ ccm Rhodanammonium benutzt worden, da ich mit einem Drittel der Lösung gearbeitet habe. Multipliziere ich die Zahl mit 6,32, so giebt das Produkt die Milligramme Kupfer an, die in der Lösung enthalten waren. Von

der Pflüger'schen Generaltabelle lese man dann die entsprechenden Werte für Traubenzucker ab.

Ich lasse jetzt der bessern Uebersicht halber die zur Zuckerbestimmung erforderlichen Reagentien der Reihe nach folgen. Es sind folgende:

1. Fehling'sche Lösung nach Allihn's Vorschrift.

2. $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung.

3. $^1/_{10}$ Normal-Rhodanammōniumlösung.

4. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,2, der einige Harnstoffkriställchen zugesetzt sind.

5. Conc. Schwefelsäure.

6. Conc. Sodalösung.

7. Kalt gesättigte wässerige Lösung von schwefeliger Säure.

8. Kalt gesättigte wässerige Lösung von Eisenammoniakalaun.

9. 2 % Salzsäurelösung und Natronlauge.

Die Zubereitung der Lösungen muss mit der grössten Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit geschehen. Zunächst gilt dies von der Fehling'schen Lösung. Sie ist bekanntlich eine Mischung von Kupfersulfatlösung (Fehling I) und alkalischer Seignettesalzlösung Fehling II).

Erstere enthält in 500 ccm Flüssigkeit 34,64 gr Kupfersulfat; letztere in gleicher Menge Flüssigkeit 173 gr Seignettesalz und 125 gr Kalilauge. Pflüger benutzte nur solches Kupfersulfat, welches einmal aus Salpetersäure, mehrmals aus Wasser umkristallisiert worden war. Auch das Seignettesalz kristallisierte Pflüger mehrmals um. Die richtige Menge an KOH bestimmte letzterer in der Weise, dass er sich eine starke Kalilauge herstellte, ihren Gehalt an KOH durch

Titration mit $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure bestimmte und dann die erforderliche Menge der Lauge abmass. Das KOH, welches er von Kahlbaum oder Marquardt bezog, war mittels Alkohol gereinigt. Die beiden Lösungen, welche in einer dunklen Flasche aufbewahrt werden, müssen frisch sein.

Ferner hängt die Genauigkeit der Analysen von der vorschriftsmässigen Zubereitung der Normal-Lösungen ab. Meine zu den Bestimmungen benutzte Silbernitratlösung, die Dr. Strasburger mir zu überlassen die Güte hatte, stellte letzterer aus einem von Kahlbaum gereinigten Präparate auf folgende Weise dar: Er schmolz das salpetersaure Silber, kühlte es im Exsiccator ab, wog, spülte es in einen Messkolben und mass die berechnete Menge Wasser bei 15° C. teils in diesem auf Einguss geaichten Kolben, teils in einer Bürette ab. Von der Brauchbarkeit der Lösung überzeugte er sich, indem er in 50 ccm das Silber als Chlorsilber fällte und wog. Für gewöhnlich wird jedoch eine von Kahlbaum fertig bezogene Lösung ihren Zweck erfüllen.

Die Rhodanammoniumlösung wird genau nach der Silbernitratlösung eingestellt. Die von mir benutzte Kupfersulfatlösung, die mir Dr. Strasburger ebenfalls überlassen hatte, war durch Abdampfen, Trocknen bei 120—130° C. und Wiegen controlliert.

Zur Ausführung der Bestimmungen sind ferner folgende Gefässe erforderlich: Zur Aufnahme der Fehling'schen Lösung (I und II) und der beiden Normallösungen dienen 4 kleine Büretten. Dazu kommen Messcylinder von verschiedener Grösse, Kölbchen von 50, 100, 200 und 300 ccm Inhalt, Allihn'sche und verschiedene andere Trichter.

Genau nach beschriebener Methode von mir ausgeführte Doppelanalysen ergaben folgende Resultate

Stuhl K.

	In 50 ccm Fäcesextrakt.		In 1,814 gr der trockenen Fäces.	Procentgehalt auf trockene F. berechnet.
Versuch I.	35,392 mg Cu.	13,2 mg Zucker.	55,8 mg Zucker.	2,91 %
Versuch II.	33,496 mg Cu.	12,3 mg Zucker.	49,2 mg Zucker.	2,71 %

Stuhl Cr.

	In 50 ccm Fäcesextrakt.		In 2,106 gr der trockenen Fäces.	Procentgehalt auf trockene F. berechnet.
Versuch I.	91,008 mg Cu.	40,25 mg Zucker.	161,00 mg Zucker.	7,64 %
Versuch II.	91,956 mg Cu.	40,72 mg Zucker.	162,88 mg Zucker.	7,73 %

Stuhl D.

	In 50 ccm Fäcesextrakt.		In 2,122 gr der trockenen Fäces.	Procentgehalt auf trockene F. berechnet.
Versuch I.	36,024 mg Cu.	13,53 mg Zucker.	54,12 mg Zucker.	2,55 %
Versuch II.	38,973 mg Cu.	14,93 mg Zucker.	59,72 mg Zucker.	2,81 %

Man sieht also aus den angeführten Zahlen, dass man mit Hülfe der Kupferrhodanürmethode gut übereinstimmende Werte erhalten kann und es ist wohl anzunehmen, dass die Resultate bei weiterer Uebung noch genauer werden. Es ist aber ein Nachteil dieser Methode, dass so viele Reagentien und Gefässe nötig sind und die Ausführung viel Zeit in Anspruch nimmt. Ich versuchte deshalb festzustellen, ob sich nicht mit Hülfe einer andern Pflüger'schen Methode eine Vereinfachung erzielen lässt. An dem Inversionsverfahren lässt sich nichts ändern. Die Vereinfachung kann nur in der Zuckerbestimmung gesucht werden. Von der Kupferoxydmethode sagt Pflüger selbst, als er nach seinen sehr zahlreichen Bestimmungen nach den vier genannten Methoden die Wahl unter denselben bespricht, dass dieselbe noch mehr Geschicklichkeit und Vorsicht voraussetze als die Kupferrhodanürmethode. Sehen wir uns deshalb einmal nach den noch übrig bleibenden Methoden um, der Kupferoxydul- und der Kupfermethode. Von diesen sagt Pflüger, dass bei ihrer Anwendung vorauszusetzen sei, dass nicht Substanzen in Lösung sich befänden, welche sich entweder mit dem ausgeschiedenen Kupferoxydul chemisch verbinden oder von ihm mit niedergerissen werden. Zeige das ausgeschiedene Kupferoxydul Verunreinigungen, so müsse sowohl die Kupferoxydulmethode als auch die Kupfermethode verlassen werden.

Nun hat sich bei den Zuckerbestimmungen in den menschlichen Fäces ergeben, dass Verunreinigungen dem Kupferoxydul auf dem Asbestfilter thatsächlich beigemengt sind. Ist nämlich das auf dem Asbestfilter befindliche Kupfer von der Salpetersäure gelöst worden und mit der Salpetersäure durchfiltriert, so nimmt der Asbest in dem Filtertrichter nicht wieder den ursprünglichen hellen Farbenton an, sondern bleibt

durch nicht in Lösung übergeführte Substanzen mehr oder weniger schmutzig verfärbt. Auch sieht nicht immer das auf dem Filter ausgeschiedene Kupferoxydul, namentlich wenn es sich um geringe Mengen handelt, leuchtend rot, wie dies gewöhnlich bei reinen Zuckerlösungen der Fall ist, sondern braun aus, worauf bereits Dr. Strasburger aufmerksam gemacht hat.

Es fragt sich nun, ob diese Verunreinigungen so erheblich sind, dass diese Methoden für Zuckerbestimmungen in den menschlichen Fäces nicht zu gebrauchen sind. Um die Grösse dieser Verunreinigungen festzustellen, giebt es zwei Wege. Der eine besteht darin, dass man versucht, durch Reduction oder Oxydation die Verunreinigungen wegzuschaffen und dann durch Bestimmung der Gewichtsdifferenz auf ihre Grösse schliesst. Dieser Weg ist von Strasburger eingeschlagen worden, hat aber keinen Erfolg gehabt, da es sich zeigte, dass nur ein kleiner Teil der Verunreinigungen auf diesem Wege wegzubringen war. Der andere Weg ist der, dass man einerseits die Zuckermenge mit der Kupferrhodanürmethode bestimmt, welche ja von diesen Verunreinigungen unabhängig ist, und anderseits mit der Kupferoxydul- und Kupfermethode, bei denen die Verunreinigungen mit bestimmt werden und dann die Differenzen betrachtet werden. Ergiebt sich auf diesem Wege, dass eine merkliche Differenz nicht vorliegt, so wären die andern Methoden ebensogut anwendbar wie die Kupferrhodanürmethode. Ich habe es deshalb für der Mühe wert gehalten, einige Doppelanalysen nach der Kupferoxydul- und Kupfermethode auszuführen. In Folgendem will ich auf den Gang der Methoden etwas näher eingehen.

Zweiter Teil.

Die Bestimmung der Stärke in den menschlichen Fäces mit Hülfe der Allihn-Pflüger'schen Kupferoxydul- und Kupfermethode.

Es handelt sich bei diesen Methoden zunächst wiederum darum, die Stärke in Zucker überzuführen. Es geschieht dies in der angegebenen Weise. Der weitere Verlauf der Bestimmung ist der, dass entweder das auf dem Filter zurückgebliebene Kupferoxydul gewogen (Kupferoxydulmethode), oder das Kupferoxydul zunächst durch Glühen bei durchströmendem Wasserstoff zu Kupfer reduciert und dann das Gewicht des Kupfers durch Wiegen bestimmt wird (Kupfermethode).

Kupferoxydulmethode.

Die grösste Sorge ist zunächst auf die Zubereitung des Asbestes und des Asbestfilters zu verwenden. Ersteren behandelt man folgendermassen: Langfaserigen weichen Asbest lässt man nach Pflüger's Vorschrift längere Zeit in rauchender Salpetersäure stehen; alsdann wird er in dest. Wasser so lange gewaschen, bis das Wasser beim Umrühren des Asbestes keine Spur von Trübung mehr zeigt, getrocknet und auf einer Glasplatte mit Präpariernadeln in einzelne Fäden und möglichst kleine Faserbündel zerteilt, die alsdann mit Hülfe einer Pincette oder einem etwas dicken Draht durch das weite Ende und die Verjüngung des Filterröhrchens hindurch in die Birne geschoben werden. Dabei sorge man dafür, dass die lockere Lagerung der Asbestfasern erhalten bleibt.

Zur Aufnahme des Asbestes dient das bereits erwähnte von Pflüger angegebene Filterröhrchen, das eine aufgeschliffene Kuppe hat, die notwendig wird, wenn Wasserstoff oder Luft hindurch geleitet werden soll. Das Asbestfilter wird mehrere Stunden bei 110—120° C. getrocknet. Hat sich nach mehrmaligem Wiegen gezeigt, dass Gewichtsconstanz vorhanden ist, so ist es für den Versuch fertiggestellt.

Nachdem nun, wie bei der Rhodanürmethode angegeben, 50 ccm des zuckerhaltigen Fäcesextraktes mit 60 ccm Fehling'scher Lösung und 45 ccm dest. Wasser $^1/_2$ Stunde gekocht, die blaue Flüssigkeit und das zum Ausspülen des Becherglases benutzte Wasser filtriert worden sind, giesst man auf das mit Kupferoxydul bedeckte Filter 2 bis 3 mal 96% Alkohol, dann ebenso oft absoluten Aether, verjagt bei geringer Erwärmung den Aether bis zur Geruchlosigkeit und trocknet im Trockenschrank bei 110—120° C. Hat man das Röhrchen bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und so das Gewicht desselben festgestellt, so findet man nach Abzug des Gewichtes des trocknen Asbestfilterröhrchens das Gewicht des Kupferoxyduls. Die dem Kupferoxydul entsprechende Menge Zucker findet man auf der Pflüger'schen Generaltabelle.

Folgende Resultate erzielte ich mit Hülfe der Kupferoxydulmethode:

Stuhl K.

	In 50 ccm Fäcesextrakt.		In 1,814 gr der trockenen Fäces.	Procentgehalt auf trockene F. berechnet.
Versuch I.	50,9 mg Cu_2O.	17,93 mg Zucker.	71,82 mg Zucker.	3,96 %.
Versuch II.	41,1 mg Cu_2O.	13,80 mg Zucker.	55,20 mg Zucker.	3,04 %.

Stuhl Cr.

	In 50 ccm Fäcesextrakt.		In 2,441 gr der trockenen Fäces.	Procentgehalt auf trockene F. berechnet.
Versuch I.	213,6 mg Cu_2O.	88,84 mg Zucker.	355,36 mg Zucker.	14,56 %.
Versuch II.	206,8 mg Cu_2O.	85,84 mg Zucker.	343,36 mg Zucker.	14,05 %.

Stuhl D.

In 50 ccm Fäcesextrakt.		In 2,122 gr der trockenen Fäces.	Procentgehalt auf trockene F. berechnet.
52,1 mg Cu_2O.	18,46 mg Zucker.	73,84 mg Zucker.	3,48 %.

Kupfermethode.

Nach dieser Methode wird, wie bereits erwähnt, der Kupfergehalt durch Reduction des Kupferoxydul bestimmt. Zu dem Zwecke stellt man sich aus mög-

lichst reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure mit Hülfe des Kipp'schen Apparates einen Wasserstoffstrom her. Den Wasserstoff leitet man durch Kaliumpermanganat, Kalilauge und reine Schwefelsäure. Nachdem das Gas die Schwefelsäure passiert hat, gelangt es in das eingeschaltete Röhrchen mit Kupferoxydul. Aus dem Röhrchen wird der Wasserstoff und der Wasserdampf, der sich bei der Reduction gebildet hat, in Wasser abgeleitet. Während der Wasserstoff durch das Kupferoxydul hindurchströmt, führt man eine Gasflamme unter der Birne des Röhrchens hin und her, bis sämtliches Kupferoxydul zu Kupfer reduciert ist. Das Röhrchen befestigte ich in Ermangelung einer bessern Vorrichtung in geneigter Lage an einem Stativ mit Hülfe einer Klemme. Pflüger gab dem Röhrchen eine solche Lage, dass die Stelle, wo das Kupferoxydul sich befand, über dem Ende einer eisernen Rinne lag, die mit Asbest ausgekleidet war. Unter der eisernen Rinne und dem Kupferoxydul war eine Flamme angebracht. Letzteres Verfahren hat den Vorzug, dass die Reduction gleichmässiger vor sich geht. Ferner kann es dabei nicht vorkommen, wie ich zu beobachten die Gelegenheit hatte, dass das Filterröhrchen durch das starke Erhitzen seine Form verliert, da dasselbe auf der Unterlage fest aufliegt. Geschieht letzteres, so reisst der Wasserstoffstrom Kupferstäubchen mit sich durch das Filter hindurch.

Ist nun das Kupferoxydul vollständig reduciert, so lässt man den Wasserstoff noch so lange durch das Filter strömen, bis das Röhrchen erkaltet ist. Alsdann leitet man zur Austreibung des Wasserstoffgases trockene atmosph. Luft hindurch, trocknet kurze Zeit und wiegt. Von dem Gewichte des Röhrchens zieht man das Gewicht des trockenen Asbestfilterröhrchens ab und erhält so die Menge des Kupfers. Die ent-

sprechende Menge Zucker findet man auf der Generaltabelle.

Zwei nach der Kupfermethode von mir ausgeführte Doppelanalysen ergaben folgende Resultate:

Stuhl K.

	In 50 ccm Fäcesextrakt.	In 1,814 gr der trockenen Fäces.	Procentgehalt auf trockene F. berechnet.
Versuch I.	44,9 mg Cu. | 17,76 mg Zucker.	71,04 mg Zucker.	3,73 %.
Versuch II.	37,0 mg Cu. | 14,00 mg Zucker.	56,00 mg Zucker.	2,94 %.

Stuhl Cr.

	In 50 ccm Fäcesextrakt.	In 2,441 gr der trockenen Fäces.	Procentgehalt auf trockene F. berechnet.
Versuch I.	186,8 mg Cu. | 87,40 mg Zucker.	349,58 mg Zucker.	14,32 %.
Versuch II.	176,1 mg Cu. | 82,09 mg Zucker.	328,36 mg Zucker.	13,45 %.

Wenn ich nun die Resultate meiner Analysen nach den drei Methoden miteinander vergleiche, so ergeben sich für die gleichen Fäces folgende Werte:

	Fäces K.	Fäces Cr.	Fäces D.
Kupferrhodanür-methode	2,91 %	7,64 %	2,55 %
	2,71 %	7,73 %	2,81 %
Kupferoxydul-methode	3,96 %	14,56 %	3,48 %
	3,04 %	14,05 %	
Kupfermethode	3,73 %	14,32 %	
	2,94 %	13,45 %	

Es zeigt sich dabei, dass die Doppelwerte, die ich mit Hülfe der Kupferrhodanürmethode erhalten habe, am besten untereinander übereinstimmen. Die beiden anderen Methoden ergeben ausserdem bei denselben Fäces grössere Zahlen. Es ist letzteres höchstwahrscheinlich auf Verunreinigungen zurückzuführen, die dem Kupfer resp. Kupferoxydul beigemengt waren und mitgewogen wurden. Sehr auffallend ist der doppelt so hohe Wert bei den Fäces „Cr.“. Eine andere Fehlerquelle konnte nicht aufgefunden werden. Ausserdem stimmen die Doppelanalysen der einzelnen Methoden unter sich soweit überein, dass ein Irrtum nicht anzunehmen ist. Solange es nicht gelingt, die Verunreinigungen auf irgend einem Wege zu beseitigen, ist es nicht möglich, die Stärke in den menschlichen Fäces mit Hülfe dieser Methoden genau zu bestimmen. Auch kann von beiden Methoden nicht behauptet werden, was ich vor meinen Bestimmungen annahm, dass sie weniger zeitraubend und mühsam wären. Es erfordert vor allem die vorschriftsmässige Anfertigung des Asbestfilters grosse Geduld und Aufmerksamkeit. Nimmt man sich dazu nicht die nötige Zeit, so ist das Filter bald zu dicht, sodass es sich leicht verstopft, bald zu locker, was zur Folge hat, dass Kupferteilchen, besonders beim

Hindurchströmen des Wasserstoffgases mitgerissen werden. Sehr viel Zeit geht auch durch das häufige Wiegen des Asbestfilterröhrchens verloren. Kurzum, ich habe schon nach meinen wenigen Versuchen die feste Ueberzeugung gewonnen, dass die Bestimmungen nach der Kupferoxydul- und Kupfermethode ebenso zeitraubend und mühsam sind, als die mit Hülfe der Kupferrhodanürmethode. Den Vorzug haben allerdings die beiden erstern Methoden vor der letztern, dass sie weniger Reagentien und Gefässe erfordern. Dieser Vorzug ist aber nur unbedeutend gegenüber den angeführten Nachteilen. Es muss daher auch in Zukunft die Kupferrhodanürmethode als diejenige angesehen werden, die sich in jeder Hinsicht am besten zum quantitativen Nachweis der Stärke in den menschlichen Fäces eignet.

Zum Schlusse erübrigt mir noch, dem Herrn Privatdocenten Dr. Strasburger für die Stellung des Themas und für die mir erteilten Ratschläge und Unterweisungen bei Anfertigung meiner Analysen meinen herzlichsten und aufrichtigsten Dank auszusprechen.

Litteratur.

Pflüger's Archiv für die gesamte Physiologie Bd. 69. S. 399.
Ad. Bickel dasselbe, Bd. 75. S. 248.
J. Strasburger dasselbe, Bd. 84. S. 173.

Pflüger'sche Generaltabelle der zusammengehörigen Werte für Zucker, Kupfer und Kupferoxydul.

(Die Zahlen bedeuten Milligramme.)

Zucker	Kupfer	Für 0,1 Zucker Kupfer	Kupferoxydul	Für 0,1 Zucker Kupferoxydul
12	32,8	0,21064	36,8	0,23688
13	34,9	„	39,2	„
14	37,0	„	41,6	„
15	39,1	„	43,9	„
16	41,2	„	46,3	„
17	43,3	„	48,7	„
18	45,4	„	51,0	„
19	47,5	„	53,4	„
20	49,6	„	55,8	„
21	51,7	„	58,1	„
22	53,8	„	60,5	„
23	55,9	„	62,9	„
24	58,0	„	65,2	„
25	60,1	„	67,6	„
26	62,1	0,2028	69,9	0,2288
27	64,2	„	72,2	„
28	66,2	„	74,5	„
29	68,2	„	76,8	„
30	70,2	„	79,1	„
31	72,3	„	81,3	„
32	74,3	„	83,6	„
33	76,3	„	85,9	„
34	78,4	„	88,2	„
35	80,4	„	90,5	„
36	82,4	„	92,8	„
37	84,4	„	95,1	„
38	86,5	„	97,4	„
39	88,5	„	99,7	„
40	90,5	„	101,9	„
41	92,6	„	104,2	„
42	94,6	„	106,5	„
43	96,6	„	108,8	„
44	98,6	„	111,1	„
45	100,7	„	113,4	„
46	102,7	„	115,7	„
47	104,7	„	118,0	„
48	106,7	„	120,2	„
49	108,8	„	122,5	„

Zucker	Kupfer	Für 0,1 Zucker Kupfer	Kupfer-oxydul	Für 0,1 Zucker Kupferoxydul
50	110,8	0,2028	124,8	0,2288
51	112,8	0,204	127,1	0,22976
52	114,9	„	129,4	„
53	116,9	„	131,7	„
54	119,0	„	134,0	„
55	121,0	„	136,3	„
56	123,0	„	138,6	„
57	125,1	„	140,9	„
58	127,1	„	143,2	„
59	129,2	„	145,5	„
60	131,2	„	147,8	„
61	133,2	„	150,1	„
62	135,3	„	152,4	„
63	137,3	„	154,7	„
64	139,4	„	157,0	„
65	141,4	„	159,3	„
66	143,4	„	161,6	„
67	145,5	„	163,9	„
68	147,5	„	166,2	„
69	149,6	„	168,5	„
70	151,6	„	170,8	„
71	153,6	„	173,0	„
72	155,7	„	175,3	„
73	157,7	„	177,6	„
74	159,8	„	179,9	„
75	161,8	„	182,2	„
76	163,8	0,202	184,5	0,2272
77	165,8	„	186,7	„
78	167,9	„	189,0	„
79	169,9	„	191,3	„
80	171,9	„	193,6	„
81	173,9	„	195,8	„
82	175,9	„	198,1	„
83	178,0	„	200,4	„
84	180,0	„	202,6	„
85	182,0	„	204,9	„
86	184,0	„	207,2	„
87	186,0	„	209,5	„
88	188,1	„	211,7	„
89	190,1	„	214,0	„
90	192,1	„	216,3	„

Zucker	Kupfer	Für 0,1 Zucker Kupfer	Kupfer-oxydul	Für 0,1 Zucker Kupferoxydul
91	194,1	0,202	218,6	0,2272
92	196,1	„	220,8	„
93	198,2	„	223,1	„
94	200,2	„	225,4	„
95	202,2	„	227,6	„
96	204,2	„	229,9	„
97	206,2	„	232,2	„
98	208,3	„	234,5	„
99	210,3	„	236,7	„
100	212,3	„	239,0	„
101	214,3	0,198	241,2	0,2232
102	216,3	„	243,5	„
103	218,2	„	245,7	„
104	220,2	„	247,9	„
105	222,2	„	250,2	„
106	224,2	„	252,4	„
107	226,2	„	254,6	„
108	228,1	„	256,8	„
109	230,1	„	259,1	„
110	232,1	„	261,3	„
111	234,1	„	263,6	„
112	236,1	„	265,8	„
113	238,0	„	268,0	„
114	240,0	„	270,2	„
115	242,0	„	272,5	„
116	244,0	„	274,7	„
117	246,0	„	276,9	„
118	248,0	„	279,2	„
119	250,0	„	281,4	„
120	252,0	„	283,6	„
121	253,9	„	285,9	„
122	255,9	„	288,1	„
123	257,8	„	290,3	„
124	259,8	„	292,6	„
125	261,8	„	294,8	„

Lebenslauf.

Geboren wurde ich, Heinrich August Reinermann, am 29. Dezember 1874 zu Hastenrath, Kreis Geilenkirchen, als Sohn des Lehrers Heinrich Reinermann. Nach Erlangung der elementaren Vorbildung erhielt ich ein Jahr Privatunterricht, besuchte dann die Rektoratschule zu Gangelt, Kreis Geilenkirchen, das städtische Progymnasium zu Rheinbach und das Königliche Gymnasium zu Coesfeld, welches ich Ostern 1897 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Von Ostern 1897 bis Herbst 1901 widmete ich mich an der Universität Bonn dem Studium der Medizin. Nach vier Semestern bestand ich das Tentamen physicum und im Wintersemester 1901/02 daselbst mein Staatsexamen. Vom 1. October 1899 bis zum 1. April 1900 diente ich in Bonn als Einjährig-Freiwilliger beim Königl. Inf.-Reg. Nr. 160.